

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-295281

(43)Date of publication of application : 09.11.1993

(51)Int.Cl. C09B 31/20
C09B 45/28
G02B 5/30

(21)Application number : 04-338583

(71)Applicant : MITSUI TOATSU CHEM INC

(22)Date of filing : 18.12.1992

(72)Inventor : MISAWA TSUTAYOSHI
OGISO AKIRA
IMAI RIHOKO
ITO NAOTO

(30)Priority

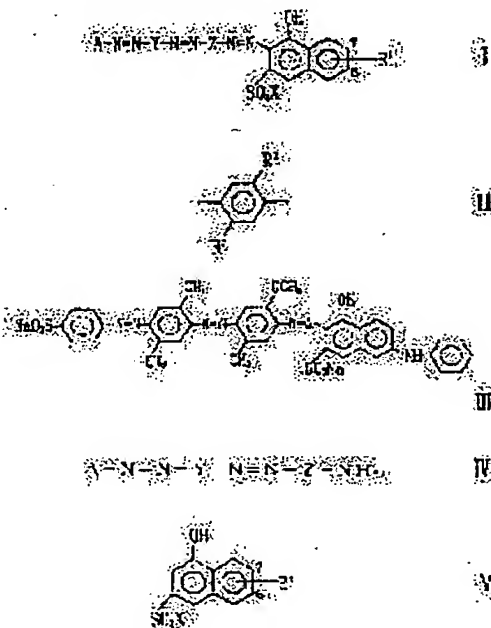
Priority number : 03344656	Priority date : 26.12.1991	Priority country : JP
03344657	26.12.1991	JP
03345907	27.12.1991	JP
03345908	27.12.1991	JP

(54) WATER-SOLUBLE AZO DYE AND POLARIZING FILM PRODUCED BY USING THE DYE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a new compound exhibiting reddish purple, bluish purple or blue color, having a high polarizing power and heat-resistance and useful for polarizing film, etc.

CONSTITUTION: The compound of formula I [A is a benzene ring or a naphthalene ring having a sulfonic acid group or a sulfonic acid salt group; each of Y and Z is a group of formula II (R₂ is H, methyl, methoxy or ethoxy; R₃ is methyl, methoxy or ethoxy); R₁ is amino, 1-4C alkylamino, phenylamino, etc., bonded to 6- to 7-site of naphthalene ring; X is H, sodium, potassium or lithium], e.g. the compound of formula III. The compound of formula I can be produced by diazotizing a compound of formula IV and coupling to a compound of formula V.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.11.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3205096

[Date of registration] 29.06.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本特許庁 (J P)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-295281

(43)公開日 平成5年(1993)11月9日

(51)Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 B 31/20		7306-4H		
45/28		7306-4H		
G 0 2 B 5/30		9018-2K		

審査請求 未請求 請求項の数6 (全 19 頁)

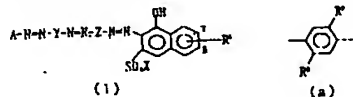
(21)出願番号	特願平4-338583	(71)出願人	000003126 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(22)出願日	平成4年(1992)12月18日	(72)発明者	三沢 伝美 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井 東圧化学株式会社内
(31)優先権主張番号	特願平3-344656	(72)発明者	小木曾 章 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井 東圧化学株式会社内
(32)優先日	平3(1991)12月26日	(72)発明者	今井 理穂子 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井 東圧化学株式会社内
(33)優先権主張国	日本(J P)		
(31)優先権主張番号	特願平3-344657		
(32)優先日	平3(1991)12月26日		
(33)優先権主張国	日本(J P)		
(31)優先権主張番号	特願平3-345907		
(32)優先日	平3(1991)12月27日		
(33)優先権主張国	日本(J P)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 水溶性アゾ染料及び該染料を用いた偏光フィルム

(57)【要約】

【構成】 一般式(1)で表されるアゾ染料、それから得られる銅錯塩染料及び該染料を配向して含有する偏光フィルム。



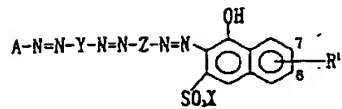
【式中、Aはスルホン酸基またはスルホン酸塩基を有するベンゼン環又はナフタレン環を、Y及びZは式

(a)を、R¹はナフタレン環の6または7位に結合しているアミノ基、アルキルアミノ基、アルキルカルボキシルアミノ基、ベンゾイルアミノ基又はフェニルアミノ基を、R²は水素原子、メチル基、メトキシ基又はエトキシ基を、R³はメチル基、メトキシ基又はエトキシ基を、Xは水素原子、ナトリウム原子、カリウム原子又はリチウム原子を表す】

【効果】 高耐熱性及び高偏光度を有し、光学特性に優れた偏光フィルムを提供する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(1)(化1)で表されるアゾ染

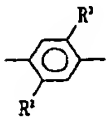


料。

【化1】

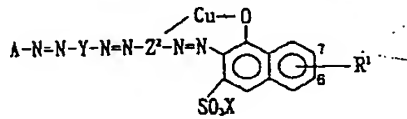
【式中、Aはスルホン酸基またはスルホン酸塩基を有するベンゼン環又はナフタレン環を、Y及びZは式(a)(化2)を、

【化2】



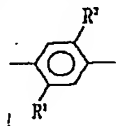
(a)

【式(a)において、R2は水素原子、メチル基、メトキシ基又はエトキシ基を、R1はメチル基、メトキシ基

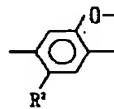


(2)

【式中、Aはスルホン酸基またはスルホン酸塩基を有するベンゼン環又はナフタレン環を、Yは式(a)



(a)



(b)

【式(a)、式(b)において、R2は、水素原子、メチル基、メトキシ基又はエトキシ基を、R1は、メチル基、メトキシ基又はエトキシ基を表す) R1はナフタレン環の6または7位に結合しているアミノ基、炭素数1~4のアルキルアミノ基、炭素数2~4のアルキルカルボキシルアミノ基、ベンゾイルアミノ基又はフェニルアミノ基を、Xは水素原子、ナトリウム原子、カリウム原子又はリチウム原子を表す】

【請求項3】 請求項1または2記載の染料を含むことを特徴とする水溶性染料。

【請求項4】 請求項3記載の水溶性染料で染色することを特徴とする偏光フィルム。

【請求項5】 染色した高分子フィルムを2~9倍の延伸倍率で延伸して得られる請求項4記載の偏光フィルム。

【請求項6】 高分子フィルムの素材がポリビニルアルコール、ポリビニルホルマール、ポリビニルアセター

又はエトキシ基を表す) R1はナフタレン環の6または7位に結合しているアミノ基、炭素数1~4のアルキルアミノ基、炭素数2~4のアルキルカルボキシルアミノ基、ベンゾイルアミノ基又はフェニルアミノ基を、Xは水素原子、ナトリウム原子、カリウム原子又はリチウム原子を表し、YとZは異なるが、式(a)において、R2が水素原子、R1がメトキシ基である場合はYとZは同じでも良い】

【請求項2】 一般式(2)(化3)で表される銅錯塩染料。

【化3】

【化4】、Z1は式(b)(化4)を、

【化4】

ル、ポリビニルブチラールあるいはそれらをエチレン、プロピレン、アクリル酸、マレイン酸アクリルアミド等で変性したものまたはセルロース樹脂であることを特徴とする請求項5記載の偏光フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

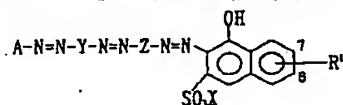
【産業上の利用分野】 本発明は、新規なアゾ染料、その銅錯塩染料及びこれらを含む水溶性アゾ染料並びに該染料を高分子フィルムに二色性色素として吸着、配向させた、高耐久性で高い偏光度を有する偏光フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】 現在、偏光フィルムは、延伸配向したポリビニルアルコール又はその誘導体、あるいは、ポリ塩化ビニルの脱塩酸又はポリビニルアルコールの脱水によりポリエンを生成して、配向せしめたポリエン系のフィルムに、偏光素子としてヨウ素や二色性色素を吸着せし

めて製造するのが一般的である。このうち、偏光素子としてヨウ素を用いた偏光フィルムは、初期偏光性能には優れるものの、水および熱に対して弱く、高温、高湿の状態で長期間使用する場合には、その耐久性に問題がある。耐久性を向上させるために、ホルマリンあるいはホウ酸を含む水溶液での処理を強固にしたり、又保護膜として透湿度の低い高分子フィルムを用いる方法等が考えられているが、高温、高湿の状態では耐久性が不十分である。

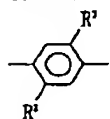
【0003】また、偏光素子として二色性色素を用いた偏光フィルムは、ヨウ素を用いた偏光フィルムに比べ、水および熱に対する耐久性はあるものの、偏光性能が劣る。この欠点を改良するために、有機系染料を偏光素子として耐熱性及び偏光性能を改良した偏光フィルムが提案されている(特開平1-313568号公報(Chem. Absts. 112(24):218407 r)および特開平3-12606号公報(Chem. Absts. 115(4):38339 y))。しかし、一般に偏光フィルムとして使用する場合、特定の



【式中、Aはスルホン酸基またはスルホン酸塩基を有するベンゼン環又はナフタレン環を、Y及びZは式(a)(化6)を、

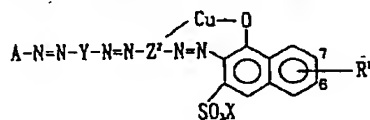
【0007】

【化6】

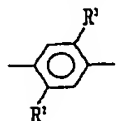


(a)

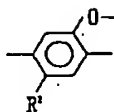
(式(a)において、R²は、水素原子、メチル基、メ



【式中、Aはスルホン酸基またはスルホン酸塩基を有するベンゼン環又はナフタレン環を、Yは式(a)(化8)、Z'は(b)(化8)を、



(a)



(b)

波長領域に吸収をもつ染料を併用し中性色とするため、使用する染料によっては高温の状態で大きく変色をおこすものがあるのが実状である。

【0004】

【本発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、染料系偏光フィルムでヨウ素系偏光フィルム並の偏光性能を示し、染料を併用した中性色においても、優れた偏光性能及び耐熱性能を有する高性能な偏光フィルムを供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、染料を偏光素子として用いた偏光フィルムにおいて、偏光性能および耐熱性能の高い偏光フィルムを得るべく鋭意検討した結果、本発明に到った。即ち、本発明は、一般式

(1)(化5)で表されるアゾ染料

【0006】

【化5】

(1)

トキシ基又はエトキシ基を、R³は、メチル基、メトキシ基又はエトキシ基を表す) R¹はナフタレン環の6または7位に結合しているアミノ基、炭素数1~4のアルキルアミノ基、炭素数1~4のアルキルカルボキシルアミノ基、ベンゾイルアミノ基又はフェニルアミノ基を、Xは水素原子、ナトリウム原子、カリウム原子又はリチウム原子を表し、YとZは異なるが、式(a)において、R²が水素原子、R³がメトキシ基である場合はYとZは同じでも良い。および一般式(2)(化7)で表される銅錯塩染料に関するものである。

【0008】

【化7】

(2)

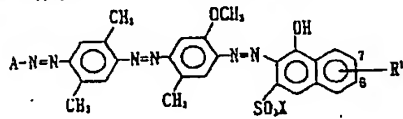
【0009】

【化8】

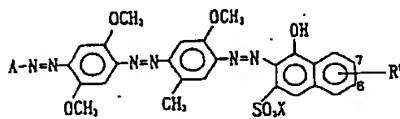
5

(式(a)、(b)において、 R^2 は水素原子、メチル基、メトキシ基又はエトキシ基を、 R^3 はメチル基、メトキシ基又はエトキシ基を表す) R^1 はナフタレン環の6または7位に結合しているアミノ基、炭素数1~4のアルキルアミノ基、炭素数2~4のアルキルカルボキシルアミノ基、ベンゾイルアミノ基又はフェニルアミノ基を、Xは水素原子、ナトリウム原子、カリウム原子又はリチウム原子を表す]

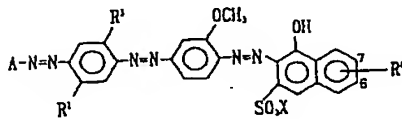
[0010] また、本発明は、前記のアゾ染料又は銅錯塩染料を含む水溶性染料、この水溶性染料で染色した偏光フィルム、染色した高分子フィルムを2~9倍の延伸倍率で延伸して得られた偏光フィルムに関するものであ



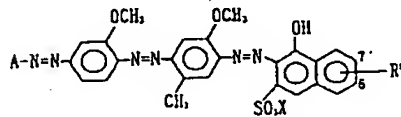
(3)



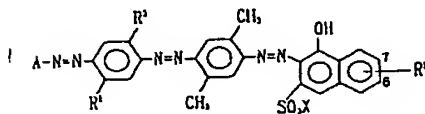
(4)



(5)



(6)



(7)

[上式中、A、X、 R^1 、 R^2 および R^3 は式(1)の場合と同じ意味を表し、 R^1 はナフタレン環の6または7位に結合しているアミノ基、メチルアミノ基、エチルアミノ基、アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基また

はフェニルアミノ基を表す]

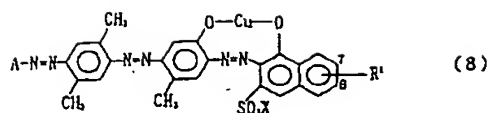
[0012]

[化10]

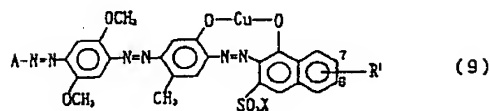
10

7

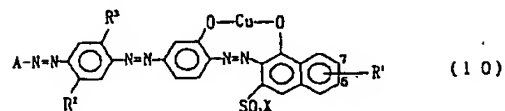
8



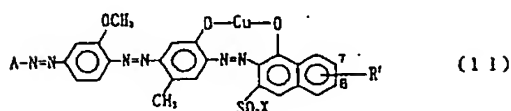
(8)



(9)



(10)



(11)

〔上式中、A、X、R¹、R² および R³ は式 (2) の場合と同じ意味を表し、R⁴ はナフタレン環の6または7位に結合しているアミノ基、メチルアミノ基、エチルアミノ基、アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基またはフェニルアミノ基を表す〕

〔0013〕本発明で用いる式 (1) および (3) ~ (7) で表される化合物は、通常のアゾ染料の製法に従い、公知のジアゾ化、カップリング法で製造出来る。即ち、式 (12) で表されるアミノ化合物をジアゾ化し、

〔式中、Aは前記と同じ意味を表す〕式 (13) で表される化合物とカップリングし、

Y-NH₂ (13)

〔式中、Yは前記と同じ意味を表す〕これを再びジアゾ化し、式 (14) で表される化合物とカップリングし、

〔式中、Zは前記と同じ意味を表す〕式 (15) で表されるジスアゾ化合物を製造する。

〔0014〕
A-N=N-Y-N=N-Z-NH₂ (15)

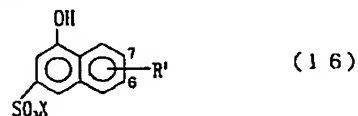
〔式中、A、YおよびZは前記と同じ意味を表す〕

〔0015〕これらの中間体の製造法において、ジアゾ化法は、アミン成分の塩酸、硫酸などの鉱酸水溶液または懸濁液に亜硝酸ナトリウム等の亜硝酸塩を混合するという順法によるか、あるいは、アミン成分の中性乃至弱アルカリ性の水溶液に亜硝酸塩を加えておき、これと鉱酸を混合するという逆法によってもよい。ジアゾ化の温

度は、-10~40℃が適当である。カップリングは、アミン類の塩酸、酢酸などの酸性水溶液と上記のジアゾ液を混合し、中和し、pHを3~7にすればよい。カップリングの温度は、-10~40℃が適当である。生成したジスアゾ化合物は、そのまま、或いは酸析や塩析により析出させ濾過して取り出すか、溶液又はけん濁液のまま、次のジアゾ化工程へ進こともできる。更に、式 (15) で表される化合物をジアゾ化して、式 (16) (化11) で表される化合物にカップリングし、式 (1) および (3) ~ (7) で表されるアゾ染料が得られる。

〔0016〕

〔化11〕



(16)

〔式中、R¹ 及び Xは式前記と同じ意味を表す〕

〔0017〕上記において、ジアゾ化法は前記の順法によってもよいが、ジスアゾ化合物が酸性では溶解性が著しく小さい場合には、逆法による方が好ましい。ジアゾ化の温度は、0~40℃が適当である。ジアゾ液は、懸濁液となっているが、これをそのまま使うことも、濾過してジアゾニウム塩のプレスケーキを取り出すこともできる。カップリングは、カップリング成分のアルカリ水溶液に、前記ジアゾニウム塩の懸濁液またはジアゾニウ

ム塩を少量ずつ添加する。この際、液がpH8~11を保つ様に、必要に応じて、アルカリを添加する。アルカリとしては、ナトリウム、カリウム、リチウム等の炭酸塩、アンモニア、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアミンの使用が好ましく、これ以外に、ナトリウム、カリウム等の水酸化物や重炭酸塩を併用してもよい。また、必要に応じ、ビリジンや尿素などの通常のカップリング促進剤を添加してもよい。

【0018】カップリングの温度は、-10~40℃が適当である。カップリング終了後、必要に応じ、塩化ナトリウムまたは／および塩化カリウムを加えて塩析して、製品を取り出す。また、式(2)および(8)~

(11)の水溶性染料の銅錯塩を得るには、通常の方法に依ればよい。即ち、式(1)および(3)~(6)の水溶性染料を、水溶液中、硫酸銅、塩化銅、酢酸銅などの銅塩と、通常、70~100℃に加熱する。この際、必要に応じ、アンモニア、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、モノプロパノールアミン、ビリジン等の有機アミンを添加することもできる。

【0019】式(12)で表される化合物の具体例として、スルファニル酸、メタニル酸、アニリン-2,4-ジスルホン酸、アニリン-2,5-ジスルホン酸、2-ナフチルアミン-6-スルホン酸、2-ナフチルアミン-4,8-ジスルホン酸、2-ナフチルアミン-3,6-ジスルホン酸、2-ナフチルアミン-5,7-ジスルホン酸、2-ナフチルアミン-6,8-ジスルホン酸等が、式(13)及び(14)で表される化合物の具体例として、p-クレシジン、2,5-ジメトキシアニリン、2,5-ジエトキシアニリン、o-トルイジン、p-キシリジン、o-アニシジン等が、式(16)で表される化合物の具体例として、J-酸、γ-酸、N-メチルJ酸、N-エチルJ酸、N-プロピルJ酸、N-ブチルJ酸、N-メチルγ酸、N-エチルγ酸、N-プロピルγ酸、N-ブチルγ酸、N-アセチルJ酸、N-プロピオニルJ酸、N-ブチルJ酸、N-アセチルγ酸、N-プロピオニルγ酸、N-ブチニルγ酸、N-ベンゾイルJ酸、N-ベンゾイルγ酸、N-フェニルJ酸、N-フェニルγおよびこれらの塩等がそれぞれ挙げられる。これらの化合物は市販されており、容易に入手できる。

【0020】本発明の偏光フィルムに用いる高分子フィルムとしては、親水性高分子フィルムが好ましく、その素材の具体例としては、ポリビニルアルコール、ポリビニルホルマール、ポリビニルアセタール、ポリビニルブチラール、あるいはそれらをエチレン、プロピレン、アクリル酸、マレイン酸アクリルアミド等で変性したもの、セルロース樹脂等が挙げられる。これらの高分子重合体は、水あるいは親水性有機溶剤への溶解性が良好であり、本発明の染料との相溶性も良好である上、製膜性に優れ、且つ、製膜後に延伸配向させたときに本発明の染料が配向し易い点で特に有用である。上記の高分子重

合体及び本発明の染料を用いて、本発明の偏光フィルムを製造する方法としては、高分子重合体を製膜してフィルムとした後染色する方法、又は高分子重合体の溶液に本発明の染料を添加し原液染色後製膜する方法等を挙げることができる。

【0021】上記の染色及び製膜並びに延伸は、一般的に下記の方法によって行うことができる。即ち、本発明の染料及び必要に応じて、塩化ナトリウム、ボウ硝等の無機塩、界面活性剤等の染色助剤を加えた、フィルムに対して本発明の染料を0.1~5wt%、好ましくは、0.8~2.5wt%含む染液中に、20~80℃、好ましくは30~50℃で1~60分間、好ましくは3~20分間高分子フィルムを浸漬して染色し、次いで必要に応じてホウ酸処理し、乾燥する。或いは、高分子重合体を水及び／又はアルコール、グリセリン、ジメチルホルムアミド等の親水性有機溶媒に溶解し、本発明の染料を添加して原液染色を行い、この染色原液を、流延法、溶液塗布法、押出法等により製膜して染色フィルムを製造する。溶媒に溶解させる高分子重合体の濃度としては、高分子重合体の種類によっても異なるが、5~30重量%、好ましくは10~20重量%である。また、溶媒に溶解する本発明の染料の濃度としては、高分子重合体の種類、染料の種類、製膜したときのフィルム厚みあるいは偏光フィルムとしたときの要求性能等によって変わるが、高分子重合体に対して0.1~5重量%、好ましくは0.8~2.5重量%程度である。

【0022】上記のようにして染色及び製膜して得られた未延伸フィルムは、適当な方法によって、一軸方向に延伸する。延伸処理することによって染料分子が配向し、偏光性能が発現する。一軸に延伸する方法としては、湿式法にて引っ張り延伸を行う方法、乾式法にて引っ張り延伸を行う方法、乾式法にてロール間圧縮延伸を行う方法等があり、いずれの方法を用いて行ってもよい。延伸倍率は2~9倍にて行われるが、ポリビニルアルコール及びその誘導体を用いた場合は、2.5~6倍の範囲が好ましい。延伸、配向処理したあとで、該延伸フィルムの耐水性向上と偏光性向上の目的で、ホウ酸処理を実施する。ホウ酸処理により、偏光フィルムの光線透過率と偏光度が向上する。ホウ酸処理の条件は、用いる親水性高分子重合体の種類、染料の種類によって異なるが、一般的には、ホウ酸濃度としては1~15重量%、好ましくは3~10重量%、また処理温度としては30~80℃、好ましくは40~80℃の範囲にあることが望ましい。ホウ酸濃度が1重量%以下、温度が30℃以下の場合は処理効果が小さく、また、ホウ酸濃度が15重量%以上、温度80℃以上の場合は偏光フィルムがもろくなり好ましくない。

【0023】式(1)~(11)で表されるアゾ染料又はその銅錯塩染料は、単独で又はそれら同士で混合して使用できる他、更にはこれらの染料と他の染料と配合す

ることにより種々の色相に染色された偏光フィルムを製造することができる。この場合に用いる染料としては、本発明に用いる染料の吸収波長領域と異なる波長領域に吸収特性を有する染料であって、二色性の高いものであれば、どんなものでもよいが、特に好ましい染料としては、カラー・インデックス・ジェネリック・ネーム

(C. I. Generic Name) で表して、次のようなものが例示される。例えば、C. I. Direct Yellow 12、C. I. Direct Yellow 44、C. I. Direct Yellow 28、C. I. Direct Yellow 142、C. I. Direct Red 2、C. I. Direct Red 79、C. I. Direct Red 81、C. I. Direct Red 247、C. I. Direct Violet 9、C. I. Direct Violet 51、C. I. Direct Orange 26、C. I. Direct Orange 39、C. I. Direct Orange 107、C. I. Direct Blue 1、C. I. Direct Blue 71、C. I. Direct Blue 78、C. I. Direct Blue 168、C. I. Direct Blue 202、C. I. Direct Brown 106、C. I. Direct Brown 223、C. I. Direct Green 85 等である。

【0024】特に多用される中性色用の配合成分として、式(1)～(11)で表される水溶性染料又はその銅錯塩染料を使用した場合、優れた偏光性能及び好ましい吸収特性を示す偏光フィルムが得られる。また、その耐湿熱性も優れている。このようにして製造した偏光フィルムは、種々の加工を施して使用することができる。例えば、フィルム又はシートにしてそのまま使用する。他、使用目的によっては、トリアセテート、アクリル又はウレタン系等のポリマーによりラミネーションして保護層を形成し、或いは、偏光フィルムの表面に蒸着、スパッタリングまたは塗布法により、インジウムスズ系

$$(\Delta E^*)_{1j} = \sqrt{((\Delta L^*)_{1j})^2 + ((\Delta a^*)_{1j})^2 + ((\Delta b^*)_{1j})^2}$$

但し、 $(\Delta L^*)_{1j} = (L^*)_j - (L^*)_i$

$(\Delta a^*)_{1j} = (a^*)_j - (a^*)_i$

$(\Delta b^*)_{1j} = (b^*)_j - (b^*)_i$

i = 耐久テスト前、j = 耐久テスト後を示す。

【0028】実施例1

2, 5-ジメチル-4-アミノアゾベンゼン-4'-スルホン酸ナトリウム32.7部(1/10モル)を、水330部に溶かし、濃塩酸31部と亜硝酸ナトリウム6.9部を加えてジアゾ化し、この中へ、p-クレシジン13.7部を塩酸水溶液に溶かして加えた後、酢酸ナトリウムを加えて、pH4まで中和してカップリングさせた。反応終了後、濾過して次式(化12)で表されるジスアゾ化合物44.3部を含むプレスケーキを得た。

【0029】

【化12】

酸化物等の透明導電性膜を形成して実用に供する。

【0025】

【実施例】以下に本発明を具体例によって説明するが、これらは例示的なものであり、本発明は、これらに限定されるものではない。実施例中、部は重量部を示す。なお、本発明における偏光度とは次の方法によって測定した値である。即ち、2枚の偏光フィルムを延伸方向が平行となるべく重ねて分光光度計の光路におき、測定した可視領域最大吸収波長での光線透過率(T_p)および2枚の偏光フィルムを延伸方向が直交するべく重ねて測定した同波長での光線透過率(T_c)より次式(数1)を用いて偏光度(V)を算出した。

【0026】

【数1】

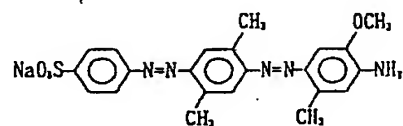
$$V = \sqrt{\frac{T_p - T_c}{T_p + T_c}} \times 100 (\%)$$

又、本発明における耐久性は以下に示す ΔE^* にて表示する。即ち、 ΔE^* は、偏光フィルムの光線透過率を測定し、 L^* 、 a^* 、 b^* の値をJIS Z-8729

(L^* 、 a^* 、 b^* 表色系及び L^* 、 u^* 、 v^* 表色系による物体色の表示方法)により計算し、以下の数式(数2)から求められた値である。この値が1を越えると初期のものと比較して変色が目立ち、品質の安定性の上から問題である。

【0027】

【数2】



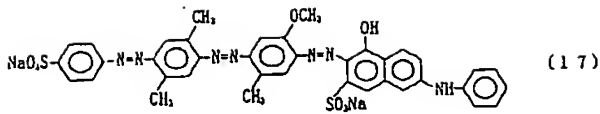
このプレスケーキを、温水2000部に、水酸化ナトリウムで中和して溶解し、その中に、濃塩酸31部と亜硝酸ナトリウム6.9部を加えてジアゾ化した。ジアゾ化終了後、過剰の亜硝酸をスルファミン酸を加えて分解した後、このジアゾニウム塩の懸濁液を、N-フェニルJ酸31.5部を10%炭酸ナトリウム水溶液600部に溶解した液中に、約20℃で滴下してカップリングさせた。2時間かきまぜたのち、塩化ナトリウムを大過剰に加えて塩析し、一夜かきまぜてから濾過し、3%塩化ナトリウム水溶液で洗浄し、乾燥して次式(化13)で表されるトリスアゾ染料73部を得た。

【0030】

【化13】

13

14



(17)

元素分析値

計算値 (%)

実測値 (%)

C

55.40

55.20

H

3.79

3.71

N

11.90

12.05

S

7.78

7.85

式(17)の染料を0.3g/lの染浴に調製し、42℃に保持し、厚さ75μmのポリビニルアルコールを浸漬し2分間染色した。濡れたままの染色フィルムを3%ホウ酸水溶液中で43℃で5倍に延伸し、この状態のまま、水洗、乾燥して青紫色の偏光フィルムを製造した。その偏光フィルムの吸収極大λ_{max}での偏光度Vを測定した結果、単板透過率43%、λ_{max}は575nmで、Vは99.0%であった。式(17)の染料、C.I. Direct yellow 12、C.I. Direct orange 39、C.I. Direct Red 81、C.I. Direct Blue 202を、それぞれ7:1:2:3:10の割合で配合した染料の0.2g/lの染浴を調製し、42℃に保持し、厚さ75μmのポリビニルアルコールを浸漬し4分間染色した。濡れたままの染色フィ

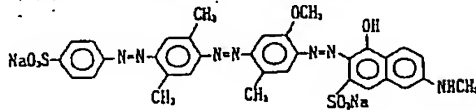
10 ルムを3%ホウ酸水溶液中で43℃で5倍に延伸し、この状態のまま水洗、乾燥して中性色の偏光フィルムを製造した。単板透過率40%における偏光度は98.5%であった。この中性色の偏光フィルムを100℃ドライの恒温槽内に500時間放置した時のΔE'は0.7であった。

【0031】実施例2

実施例1において、N-フェニルJ酸の代わりに、N-メチルJ酸25.3部を使用した以外は、実施例1と同様にして、次式(18)(化14)で表されるトリスアゾ染料を得た。

【0032】

【化14】



(18)

元素分析値

計算値 (%)

実測値 (%)

C

52.03

52.00

H

3.84

3.71

N

12.87

12.62

S

8.42

8.33

式(18)の染料水溶液で、実施例1と同様にポリビニルアルコールフィルムを処理し偏光フィルムを製造した。得られた偏光フィルムは青紫色で、この吸収極大λ_{max}での偏光度Vを測定した結果、単板透過率43%、λ_{max}575nmで、Vは97.5%であった。実施例1において使用した式(17)の染料の代わりに、式(18)の染料を使用する以外は、同様にして中性色の偏光フィルムを製造した。単板透過率40%における偏光度は98.0%であった。この中性色の偏光フィルムを100℃ドライの恒温槽内に500時間放置した時のΔE'は0.8であった。

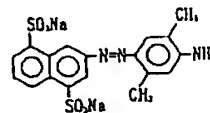
【0033】実施例3

2-アミノ-4,8-ナフタレンジルスホン酸30.3部(1/10モル)を水600部に溶かし、濃塩酸31部と亜硝酸ナトリウム6.9部を加えて、ジアゾ化した。終了後、過剰の亜硝酸をスルファミン酸を加えて分解したのち、この中へ、p-キシリジン12.2部を塩酸水溶液に溶かして加え、15~20℃にて酢酸ナトリウムを加え、pH4まで中和しカップリングさせた。反応終了後、

析出した結晶を濾過して次式(化15)のモノアゾ化合物42.5部を得た。

【0034】

【化15】



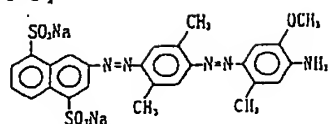
40

このモノアゾ化合物を水500部中で水酸化ナトリウムで中和して溶解し、その中に、濃塩酸31部と亜硝酸ナトリウム6.9部を加えてジアゾ化した。終了後、過剰の亜硝酸をスルファミン酸で分解した後、この中へ、p-クレシジン13.7部を塩酸水溶液に溶かして加え、15~20℃にて酢酸ナトリウムを加え、pH4まで中和しカップリングさせた。反応終了後、析出した結晶を濾過して、次式(化16)のジスアゾ化合物56.1部を得

50 た。

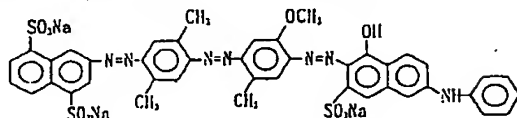
【0035】

【化16】



次に、このジスアゾ化合物を温水2000部中に水酸化ナトリウムで中和して溶解し、その中に濃塩酸31部と

亜硝酸ナトリウム6.9部を加えて、ジアゾ化した。ジ



(19)

元素分析値

	C
計算値 (%)	51.69
実測値 (%)	51.50

式(19)の染料水溶液で、実施例1と同様にポリビニルアルコールフィルムを処理し偏光フィルムを製造した。得られた偏光フィルムは青紫色で、この吸収極大 λ_{max} での偏光度Vを測定した結果、単板透過率43%、 λ_{max} 585nmでVは99%であった。実施例1において使用した式(17)の染料の代わりに、式(19)の染料を使用する以外は、同様にして中性色の偏光フィルムを製造した。単板透過率40%における偏光度は98.5%であった。この中性色の偏光フィルムを100℃ドライの恒温槽内に500時間放置した時の ΔE^*

アゾ化終了後、過剰の亜硝酸をスルファミン酸を加えて分解した後、このジアゾニウム塩の懸濁液を、N-フェニルJ酸31.5部を10%炭酸ナトリウム水溶液600部に溶解した液中に、約20℃で滴下してカップリングさせた。2時間かきまぜたのち、塩化ナトリウムを大過剰に加えて塩析し、一夜かきまぜてから濾過し、3%塩化ナトリウム水溶液で洗浄し、乾燥して、次式(19)

【0036】

【化17】

10

H	N	S
3.30	10.05	9.86
3.41	10.22	9.77

は0.7であった。

【0037】実施例4~62

実施例1~3と同様な方法により、表-1(表1、表2、表3、表4、表5、表6)に示した一般式(1)の染料を製造した。表中、色相、 λ_{max} 、偏光度は共に染料単体で偏光フィルムを製造した時のものを示し、 ΔE^* は中性色の偏光フィルムを製造した時のものを示す。

【0038】

【表1】

30

表1


















実施例	A	Y		Z		R'	色相	λ_{max} (nm)	基板透過 率 (%)	偏光度 ΔE^*
4		R ¹ CH ₃	R ² CH ₃	R ¹ CH ₃	R ² OCH ₃	6-NHCO- 	赤紫	555	43	98.5
5		H	OCH ₃	↑	↑	6-NH- 	青紫	580	↑	99.0
6		↑	↑	↑	↑	6-NHCH ₃	↑	580	↑	97.5
7		↑	↑	↑	↑	6-NHCO- 	赤紫	560	↑	98.5
8		↑	↑	↑	↑	6-NH- 	青	585	↑	99.0
9		OCH ₃	↑	↑	↑	↑	青紫	580	↑	99.0
10		↑	↑	↑	↑	6-NHCH ₃	↑	580	↑	97.5
11		↑	↑	↑	↑	6-NHCO- 	赤紫	560	↑	98.5
12		↑	↑	↑	↑	6-NH- 	青	585	↑	99.0
13		↑	↑	↑	↑	↑	青紫	585	↑	99.0
14		↑	↑	↑	↑	6-NHCH ₃	青紫	585	↑	97.5

表-1 (続き)
















実施例	A	Y R ² R ³	Z R ² R ³	R ¹	色相	λ_{max} (nm)	基板透過 率 (%)	偏光度 (%)	ΔE^*
15		H OCH ₃	H OCH ₃		赤紫	565	43	98.5	0.8
16		↑	↑		青	590	↑	99.0	0.9
17	↑	CH ₃ ↑	CH ₃ CH ₃	↑	青紫	585	↑	99.0	0.9
18		↑ CH ₃	↑ OCH ₃	6-NH ₂	青紫	570	↑	98.5	0.7
19		↑	↑	7-NHCH ₃	青	585	↑	99.0	0.7
20		CH ₃ ↑	↑		青	575	↑	99.0	0.8
21		↑ ↑	↑ ↑	7-NH ₂	青紫	590	↑	97.5	0.8
22		↑ ↑	↑ ↑	6-NHCOCH ₃	赤紫	560	↑	98.5	0.9
23		↑ ↑	↑ ↑	7-NH- 	青	595	↑	99.0	0.9
24		↑ ↑	↑ ↑	6-NHCH ₃	青	585	↑	99.0	0.8
25		↑ ↑	↑ ↑	6-NH- 	青	590	↑	97.5	0.9

表 2 (標準)

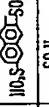
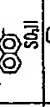
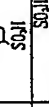

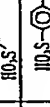

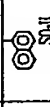

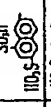

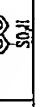



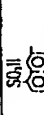
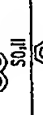




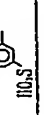


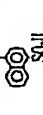

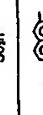

実施例	A	Y R ¹ R ²	Z R ¹ R ²	R ¹	色相	λ_{max} (nm)	吸収透過 率 (%)	偏光度 (%)	ΔE^*
26		CH ₃ CH ₃	CH ₃ OCH ₃	7-NHCOCH ₃	青紫	565	43	98.5	0.7
27		↑ ↑	↑ ↑	6-NHCH ₃	青	575	↑	99.0	0.8
28		H OCH ₃	CH ₃ ↑	6-NH ₂	青紫	575	↑	99.0	0.8
29		↑ ↑	↑ ↑	7-NHCH ₃	青	590	↑	98.5	0.6
30		↑ ↑	↑ ↑	6-NH- 	青	580	↑	99.0	0.7
31		↑ ↑	↑ ↑	7-NH ₂	青紫	595	↑	99.0	0.9
32		↑ ↑	↑ ↑	6-NHCOCH ₃	赤紫	565	↑	97.5	0.8
33		↑ ↑	↑ ↑	7-NH- 	青	600	↑	98.5	0.9
34		↑ ↑	↑ ↑	6-NHCH ₃	青	590	↑	99.0	0.8
35		↑ ↑	↑ ↑	6-NH- 	青	595	↑	99.0	0.7

表-1 (続表)

実施例	A	Y R ¹ R ²	Z R ¹ R ²	R ¹	色相	λ_{max} (nm)	基板透過 率 (%)	偏光度 (%)	ΔE^*
36		II OCl ₃	Cl ₃ OCl ₃	7-NHCOCl ₃	青紫	570	43	97.5	0.9
37		↑ ↑	↑ ↑	7-NHCl ₃	青	580	↑	98.5	0.7
38		OCl ₃ ↑	↑ ↑	6-NH ₃	青紫	575	↑	99.0	0.8
39		↑ ↑	↑ ↑	7-NHCl ₃	青	590	↑	99.0	0.9
40		↑ ↑	↑ ↑	6-NH- 	青	580	↑	98.5	0.8
41		↑ ↑	↑ ↑	7-NH ₃	青紫	595	↑	99.0	0.7
42		↑ ↑	↑ ↑	6-NHCOCl ₃	青紫	565	↑	99.0	0.9
43		↑ ↑	↑ ↑	7-NH- 	青	600	↑	97.5	0.8
44		↑ ↑	↑ ↑	6-NH- 	青	595	↑	98.5	0.7
45		↑ ↑	↑ ↑	6-NH- 	青紫	570	↑	99.0	0.8

表一: (続き)














実施例	A	Y R ¹ R ²	Z ¹ R ¹ R ²	R ¹	色相	λ_{max} (nm)	吸収透過 率 (%)	偏光度 (%)	ΔE^*
46		CH ₃ , OCH ₃	CH ₃ , OCH ₃	6-NHCH ₃	青	580	43	99.0	0.9
47		CH ₃ ↑	II ↑	6-NH ₂	青	575	↑	97.5	0.8
48		↑ ↑	↑ ↑	7-NHCH ₃	青	590	↑	98.5	0.9
49		↑ CH ₃	↑ ↑	6-NH- 	青	580	↑	99.0	0.8
50		↑ ↑	↑ ↑	7-NH ₂	青紫	595	↑	99.0	0.8
51		OCCH ₃ , OCCH ₃	↑ ↑	7-NHOCCH ₃	青紫	565	↑	98.5	0.9
52		↑ ↑	↑ ↑	7-NH- 	青	600	↑	99.0	0.9
53		II ↑	↑ ↑	6-NHCH ₃	青	590	↑	99.0	0.7
54		↑ ↑	↑ ↑	6-NH- 	青	595	↑	97.5	0.9
55		OCCH ₃ , OCCH ₃	↑ ↑	7-NHOCCH ₃	青紫	570	↑	98.5	0.8

表-1 (続き)

実施例	A	Y	Z	R ¹	色相	λ_{max} (nm)	昇板透過 率 (%)	偏光度 (%)	ΔE^*
56					青	580	43	99.0	0.9
57					青	580	↑	99.0	0.8
58					青	585	↑	97.5	0.8
59					青	580	↑	98.5	0.8
60					青	585	↑	99.0	0.9
61					青	580	↑	99.0	0.9
62					青	585	↑	98.5	0.7

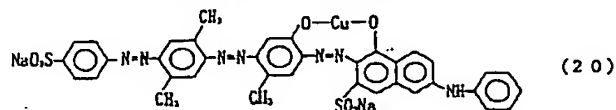
【0044】実施例63

実施例1記載の式(17)の染料10部を水100部に溶かし、モノエタノールアミン12部を加えたのち、結晶硫酸銅2.6部の水溶液を加えて90℃で3時間加熱した。塩化ナトリウムを加えて冷却塩析し、一夜かきま

ぜて濾過し、5%塩化ナトリウム水溶液で洗い、乾燥して、次式(20)(化18)で表される銅錯体染料9部を得た。

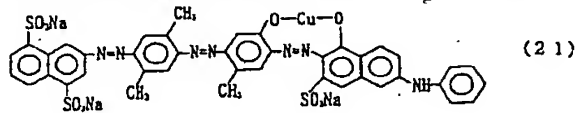
【0045】

【化18】



29				30
元素分析値	C	H	N	S
計算値 (%)	51.00	3.12	11.25	7.36
実測値 (%)	51.12	3.07	11.23	7.28

式(20)の染料水溶液で、実施例1と同様にポリビニルアルコールフィルムを処理し偏光フィルムを製造した。得られた偏光フィルムは青紫色で、この吸収極大 λ_{max} での偏光度Vを測定した結果、単板透過率43%、 λ_{max} 605nmでVは98%であった。実施例1において使用した式(17)の染料の代わりに、式(20)の染料を使用する以外は、同様にして中性色の偏光フィルムを製造した。単板透過率40%における偏光度は98%であった。この中性色の偏光フィルムを100℃ドライの恒温槽内に500時間放置した時の ΔE^* は



元素分析値	C	H	N	S
計算値 (%)	48.12	2.76	9.58	9.40
実測値 (%)	48.01	2.61	9.42	9.35

式(21)の染料水溶液で、実施例1と同様にポリビニルアルコールフィルムを処理し偏光フィルムを製造した。得られた偏光フィルムは青紫色で、この吸収極大 λ_{max} での偏光度Vを測定した結果、単板透過率43%、 λ_{max} 615nmでVは98%であった。実施例1において使用した式(17)の染料の代わりに、式(21)の染料を使用する以外は、同様にして中性色の偏光フィルムを製造した。単板透過率40%における偏光度は98%であった。この中性色の偏光フィルムを100℃ドライの恒温槽内に500時間放置した時の ΔE^* は

0.9であった。

[0046] 実施例64

実施例3記載の式(19)のトリスアゾ染料10部を水100部に溶かし、この中に、モノエタノールアミン14部、次に硫酸銅2.8部を加え加熱し、90~95℃に銅化反応させた。反応終了後、塩化ナトリウムを加えて塩析後、濾過、乾燥して次式(21)(化19)の銅錯塩染料9.5部を得た。

[0047]

[化19]

0.9であった。

[0048] 実施例65~102

実施例63~64と同様な方法により、前記の一般式

(1)の染料を原料として、表-2(表7、表8)に示した銅錯塩染料を製造した。表中、色相、 λ_{max} 、偏光度は共に染料単体で偏光フィルムを製造した時のものを示し、 ΔE^* は中性色の偏光フィルムを製造した時のものを示す。

[0049]

[表7]

表-2

実施例	原料の実施例 番号	色相	λ max (nm)	単板透過 率 (%)	偏光度 (%)	ΔE^*
65	5	青	610	43	98.0	0.9
66	8	緑青	615	↑	98.0	0.8
67	9	青	610	↑	98.0	0.8
68	12	緑青	615	↑	98.0	0.9
69	13	青	615	↑	98.0	0.9
70	16	緑青	620	↑	98.0	0.7
71	2	↑	605	↑	97.5	0.9
72	4	↑	585	↑	98.5	0.8
73	18	↑	600	↑	99.0	0.9
74	19	↑	615	↑	99.0	0.8
75	20	↑	605	↑	97.5	0.8
76	21	↑	620	↑	98.0	0.9
77	23	↑	625	↑	98.0	0.8
78	27	↑	605	↑	98.0	0.8
79	6	↑	610	↑	98.0	0.9
80	7	↑	590	↑	98.0	0.9
81	28	↑	605	↑	98.5	0.7
82	29	↑	620	↑	98.0	0.9
83	30	↑	610	↑	98.5	0.8
84	31	↑	625	↑	98.0	0.8

表-2 (続き)

実施例	原料の実施例 番号	色相	λ_{\max} (nm)	単板透過 率 (%)	偏光度 (%)	ΔE^*
85	33	緑青	630	43	98.0	0.9
86	37	↑	610	↑	98.5	0.8
87	10	↑	610	↑	98.0	0.9
88	11	↑	590	↑	98.0	0.8
89	38	↑	605	↑	98.0	0.8
90	39	↑	620	↑	98.0	0.9
91	40	↑	610	↑	98.0	0.9
92	41	↑	625	↑	98.0	0.7
93	43	↑	630	↑	97.5	0.9
94	46	↑	610	↑	98.5	0.8
95	14	↑	615	↑	99.0	0.9
96	15	↑	595	↑	99.0	0.8
97	47	↑	610	↑	97.5	0.8
98	48	↑	625	↑	98.0	0.9
99	49	↑	615	↑	98.0	0.8
100	50	↑	630	↑	98.0	0.8
101	52	↑	635	↑	98.0	0.9
102	56	↑	615	↑	98.0	0.9

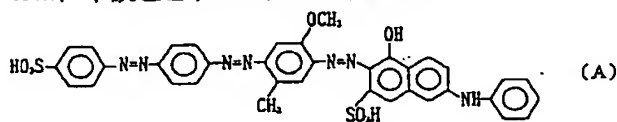
【0051】比較例1

実施例1において合成した染料の代わりに、特開平1-313568号公報、実施例1において公開されている下記構造式(A) (化20) で表される染料を使用する以外は、実施例1と同様にして偏光フィルムを得た。極大吸収波長580nm、単板透過率43%における偏光

度は96%であり、本発明の染料より劣っていた。実施例1と同様にして中性色の偏光フィルムを製造した。単板透過率40%における偏光度は97%であった。

40 【0052】

【化20】



(A)

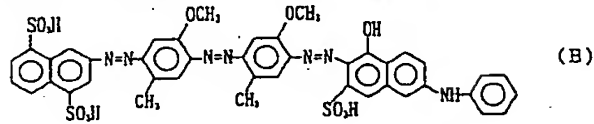
この中性色の偏光フィルムを100℃ドライの恒温槽内に500時間放置した時の ΔE^* は2.1であり、耐

熱試験において本発明の染料を使用した中性色の偏光フィルムより劣っていた。

50

【0053】比較例2

実施例1において合成した染料の代わりに、特開平3-12606号公報、実施例3において公開されている下記構造式(B)(化21)で表される染料を使用する以外は、実施例1と同様にして偏光フィルムを得た。極大



実施例1と同様にして中性色の偏光フィルムを製造した。単板透過率40%における偏光度は96.5%であった。この中性色の偏光フィルムを100℃ドライの恒温槽内に500時間放置した時の ΔE^* は2.5であり、耐熱試験において本発明の染料を使用した中性色の偏光フィルムより劣っていた。

吸収波長600nm、単板透過率43%における偏光度は、97%であり、本発明の染料より劣っていた。

【0054】

【化21】

【0055】

【発明の効果】以上の結果から明らかなように、本発明の水溶性染料は、高い熱安定性並びに高い光学特性を示すという工業的価値ある顕著な効果を奏するものである。

フロントページの続き

(31)優先権主張番号 特願平3-345908
(32)優先日 平3(1991)12月27日
(33)優先権主張国 日本(JP)

(72)発明者 伊藤 尚登
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内